

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 5 月 26 日 (26.05.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/047592 A1

(51) 国際特許分類⁷: D06P 5/22, D06B 1/04, D06M 13/192, 15/21, D06P 1/653, 1/673, 3/60

郎町 2 丁目 4 番 3 1 号 倉敷紡績株式会社大阪本社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/016543

(74) 代理人: 河宮 治, 外(KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 8 日 (08.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-382354
2003 年 11 月 12 日 (12.11.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 倉敷紡績株式会社 (KURASHIKI BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒7100054 岡山県倉敷市本町 7 番 1 号 Okayama (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中崎 正広 (NAKAZAKI, Masahiro) [JP/JP]; 〒5720823 大阪府寝屋川市下木田町 1 4 番 5 号 倉敷紡績株式会社技術研究所内 Osaka (JP). 大島 邦裕 (OHSHIMA, Kunihiro) [JP/JP]; 〒5720823 大阪府寝屋川市下木田町 1 4 番 5 号 倉敷紡績株式会社技術研究所内 Osaka (JP). 勝 園 進 (KATSUEN, Susumu) [JP/JP]; 〒5418581 大阪府大阪市中央区久太郎町 2 丁目 4 番 3 1 号 倉敷紡績株式会社大阪本社内 Osaka (JP). 井神 篤 (IGAMI, Atsushi) [JP/JP]; 〒5418581 大阪府大阪市中央区久太

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR COLORING CELLULOSE FIBER AND COLORED CELLULOSE FIBER OBTAINED BY SUCH METHOD

(54) 発明の名称: セルロース系繊維の着色方法、該方法により得られる着色セルロース系繊維

(57) Abstract: Disclosed is a method for coloring a cellulose fiber which is characterized by comprising (1) a step for introducing a carboxyl group or sulfonic acid group into a cellulose fiber, and (2) a step for treating the carboxyl group or sulfonic acid group-introduced cellulose fiber with an aromatic derivative having one or more hydroxyl group and a metal salt at a time or individually. Also disclosed is a colored cellulose fiber obtained by such a method.

(57) 要約: (1) セルロース系繊維にカルボキシル基又はスルホン酸基を導入する工程、および (2) カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維を、水酸基を 1 個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて、同時に又は別個に処理する工程からなることを特徴とするセルロース系繊維の着色方法、該方法により得られる着色セルロース系繊維。

WO 2005/047592 A1

明 細 書

セルロース系繊維の着色方法、該方法により得られる着色セルロース系
繊維

技術分野

[0001] 本発明は、セルロース系繊維の着色方法、該方法により製造される着色セルロース系繊維に関する。

背景技術

[0002] 繊維を染める方法として草木染めが従来から知られている。草木染めは、天然から抽出したエキス(色素など)を用いて繊維を染める方法である。その際、天然植物抽出エキスからだけでは色目が薄いことから金属イオンなどを用いた媒染、即ち濃色化がしばしば行われる。

[0003] 草木染めの長所としては、天然由来のものであるのでエコロジーであること、そして天然物を使用しているため同系色でも色目の微妙な違いが出る点にある。しかし、工業製品としてみた場合の草木染めの欠点として、耐光堅牢度が悪い、また天然物を使用しているため品質にバラツキがあり色ムラや色の再現性が困難である点が挙げられる。

[0004] 一方、白髪染め等の染毛の分野では、特許文献1に、前処理剤(還元剤)、ポリフェノール類、鉄又は銅水溶性塩溶液、酸化剤(過酸化水素)を使用して黒色系に染毛することが記載されている。しかし、特許文献1は、人毛を対象としており、セルロース系繊維を着色の対象とする本件とは技術分野が異なり、セルロース系繊維の着色に関しても記載が無い。

[0005] また、染料を使わない着色技術として特許文献2が知られているが、生来的にトリプトファンを含有するタンパク質繊維に関するものであり、セルロース系繊維を着色の対象とする本件とは技術分野が異なり、セルロース系繊維の着色に関しても記載が無い。

[0006] 特許文献3は、鉄イオンとタンニン酸の反応により青色、黒色に着色した繊維を得ているが、本件発明とは着色方法が異なり、また物性(染色堅牢度)についての評価

が乏しい。

特許文献1: 特公昭58-45401号公報

特許文献2: 特開2001-055672号公報

特許文献3: 特開2000-143683号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、染料を使用しないで着色された耐光堅牢度に優れたセルロース系繊維の着色方法、該方法により着色されたセルロース系繊維を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明によりセルロース系繊維は、
- (1)セルロース系繊維にカルボキシル基又はスルホン酸基を導入する工程、および
 - (2)カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維を、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて、同時に又は別個に処理する工程を経て着色される。
- [0009] 本発明で使用するセルロース系繊維は特に限定なく、木綿、麻等の天然セルロース類、ビスコースレーヨン、銅アンモニア法レーヨン、ポリノジック等の再生セルロース、テンセル等の精製セルロースがいずれも対象となる。またこれらのセルロース系繊維と合成繊維(例えば、ポリエステル、ポリアミド等)、セルロース系繊維どうし、またはセルロース系繊維と動物性繊維(例えば、羊毛、シルク等)の混紡、混然、交織、交編体としてのセルロース系繊維も加工の対象となる。またセルロース系繊維の形態は、ワタ、糸、織物、編物、不織布または繊維製品のいずれであつてもよい。
- [0010] セルロース系繊維へのカルボキシル基又はスルホン酸基の導入は、分子内にカルボキシル基又はスルホン酸基を有する物質を、セルロース系繊維と反応させるか、又はバインダーにより固定化させることにより行う。
- [0011] 分子内にカルボキシル基を有する物質としては、ポリカルボン酸、アミノ酸、例えばグルタミン酸、アスパラギン酸等、アクリル系モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸等、アクリル系ポリマー、例えばアクリル酸又はメタクリル酸とこれらのエステル化物と

の共重合体等、各種タンパク、例えばケラチン、カゼイン等が例示できる。好ましいものはポリカルボン酸である。

[0012] ポリカルボン酸は、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する有機化合物である。そのようなポリカルボン酸としては、例えば、各種の直鎖状脂肪族ポリカルボン酸、分岐状脂肪族ポリカルボン酸、脂環族ポリカルボン酸、芳香族ポリカルボン酸等が使用できる。それらのポリカルボン酸は水酸基、ハロゲン原子、カルボニル基、炭素-炭素二重結合等を有していてもよく、またアミノ酸であってもよい。さらにポリカルボン酸は水溶性であっても、水不溶あるいは難溶性であってもよいが、反応性および作業性の点で水溶性のものがより好ましい。

[0013] ポリカルボン酸の例としては、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバチン酸等の直鎖状脂肪族ポリカルボン酸、これらの酸の分岐状脂肪族ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸等の不飽和二塩基酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ナジック酸等の脂環族二塩基酸；トリカルバリル酸、アコニチン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸等の三塩基酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、メチルテトラヒドロフタル酸とマレイン酸のエン付加物等の四塩基酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシ脂肪酸、o-、m-またはp-フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸等が例示できる。これらのうち好ましいポリカルボン酸はクエン酸、ブタンテトラカルボン酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸、特にクエン酸、ブタンテトラカルボン酸、リンゴ酸である。

[0014] 上記に例示したポリカルボン酸は、カルボキシル基が部分的に塩の形態でもよい。部分的に塩の形態でよいとは、下記する付着キュアリング処理によりポリカルボン酸分子が少なくとも1個のエステル結合によってセルロース系繊維と結合を形成できる限りにおいて、一部のカルボキシル基が塩を形成していてもよいという意味である。

[0015] ポリカルボン酸の塩はアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム等）塩、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム等）塩等が好ましく、ポリカルボン酸

の水溶性を向上する点で特にアルカリ金属塩が好ましい。またアンモニウム塩、低級アミン塩も好ましい塩である。

- [0016] 分子内にスルホン酸基を有する物質としては、アクリル系ポリマーとして、ATBS-HEA共重合体(アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸-2-ヒドロキシエチルアクリレート)、ATBS-HEMA共重合体(アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸-2-ヒドロキシエチルメタクリレート)等の各種水溶性ポリマーが例示できる。
- [0017] 分子内にカルボキシル基を有する物質を、セルロース系繊維と反応させるには、セルロース系繊維に当該物質を付着キュアリングさせる方法が好適である。
- [0018] 「付着キュアリング」とは、分子内に2個以上のカルボキシル基を有する物質を含有する溶液(以下、「酸処理液」という)にセルロース系繊維を含浸させ、カルボキシル基を有する物質をセルロース系繊維に付着させた後、そのセルロース系繊維を乾燥加熱し、エステル結合を通じて分子内の1個のカルボキシル基がセルロース系繊維に結合するような処理を意味している。以下、ポリカルボン酸を例に挙げ、付着キュアリングを説明する。ポリカルボン酸以外の物質は、ポリカルボン酸によるキュアリング処理を同様に類推適用すればよい。
- [0019] 酸処理液は、安全性、取り扱いの容易性の観点から、水を溶媒として含有する水溶液で使用するが、ポリカルボン酸が常温で液体のとき、ポリカルボン酸の原液をそのまま使用することを妨げるものではない。
- [0020] ポリカルボン酸はセルロース系繊維に対して0.1〜30重量%、特に0.5〜15重量%付着させるのが好ましい。この付着量はポリカルボン酸のセルロース系繊維に対する付着量である。酸処理液としてポリカルボン酸水溶液を使用する場合にはセルロース系繊維に含浸されるポリカルボン酸水溶液に含まれるポリカルボン酸の付着量が上記範囲内であればよい。付着量が少なすぎると十分な着色が得られないおそれがある。付着量が多すぎると風合いの硬化、加工時の変退色、強力の低下等の問題が生じることがある。ポリカルボン酸は2種以上組み合わせて使用されてよく、その場合はそれらの合計付着量が上記範囲内であればよい。なおポリカルボン酸のセルロース系繊維への付着量は、酸処理液のポリカルボン酸濃度(重量%)に絞り率(%)を乗じることにより算出された値である。

- [0021] 含浸は従来公知の浸漬法、パッド法、スプレー法、コーティング法等いずれの方法も使用できる。酸処理液のポリカルボン酸濃度またはセルロース系繊維に対する酸処理液の量は、ポリカルボン酸がセルロース系繊維に対して上記の量となる範囲で付着できれば、特に制限されない。特に酸処理液のポリカルボン酸濃度は、あまりに稀薄ではポリカルボン酸がセルロース系繊維に十分な量で接触(付着)できず、また濃厚すぎても均一な付着が困難であるため、0.1〜50重量%、特に0.5〜20重量%が好ましい。
- [0022] 酸処理液は、必要に応じて、柔軟剤、pH調整剤、機能性付与剤(抗菌剤、消臭剤等)、風合調整剤(ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂等)を添加することができる。これらの薬剤は本発明の着色効果を妨害しない程度に添加することが望ましい。
- [0023] 柔軟剤としては、例えば、シリコン系柔軟剤、ポリエチレン系柔軟剤、脂肪族アミド系柔軟剤等が使用できる。
- [0024] 酸処理液のpHは酸性側であれば問題なく、通常はpHの調整を要することなく酸処理液のpHは一般に酸性側にある。しかし、pHがあまりに低いと、例えばpHが1より小さいとセルロースが加水分解を受けて繊維強度が低下する傾向があり、好ましくない。pH調整剤はこのような場合に、酸処理液のpHを1〜7程度に調整するために使用してよい。pH調整剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、蟻酸塩や酢酸塩等のモノカルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、アンモニア、2級アミン類、3級アミン類、4級アンモニウム塩ヒドロキッド等が挙げられる。具体的には、水酸化ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、ポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、イセチオン酸ナトリウム、蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、ヒドロキシ酢酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、乳酸ナトリウム等が例示できる。更に上記のナトリウムに代えて、カリウム、アンモニウム、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチル

アミン、トリエチルアミン等の揮発性の低級アミンの塩も使用でき、単独または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] セルロース系繊維にポリカルボン酸を付着させた後は、キュアリング処理を行って、セルロース系繊維の水酸基と当該繊維に付着したポリカルボン酸のカルボキシル基とを反応させ、エステル結合を形成する。

[0026] キュアリング処理にはその前に乾燥工程を含んでもよく、繊維の搬送が簡便になる。乾燥を行う場合、乾燥条件は特に制限されず、通常50〜150℃で10秒〜20分間加熱する。乾燥方法は従来公知の方法、例えば熱シリンダー、テンター等を使用することができる。

[0027] キュアリング処理は通常130〜180℃で10秒〜20分間加熱する。キュアリング方法は従来公知の方法、例えばベーキングマシン、遠赤外線等の方法を使用することができる。

[0028] アクリル系モノマーを使用する場合は、上記付着キュアリング方法以外にも、当該物質を含有する溶液に浸漬付着させた後、電子線、ガンマ線等を照射することにより、また、電子線、ガンマ線等を照射した後、当該物質を含有する溶液に浸漬付着させ、加熱処理し、セルロース系繊維にグラフト重合させ、カルボキシル基又はスルホン酸基をセルロース系繊維に導入してもよい。

[0029] セルロース系繊維へのカルボキシル基又はスルホン酸基の導入を、バインダーでの固定化により行う場合は、バインダーとしてウレタン系樹脂、グリオキザール系樹脂、アクリル系樹脂等を使用し、当該バインダーとカルボキシル基又はスルホン酸基を有する物質の混合液に繊維を浸漬し、更に乾燥、キュアリングすることにより行うことができる。

[0030] カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維(以下単に「酸変性セルロース系繊維という」は、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて処理される。

[0031] 水酸基を1個以上含む芳香族誘導体は、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンズアルデヒド、タンニン

酸等及びこれらのエステル類が例示できる。これらの物質はナトリウム、カリウム等の塩類となってもよい。これらの物質は、単独で、又は混合して使用できる。

[0032] 金属塩は、鉄塩、銅塩、アルミニウム塩、ニッケル等の重金属の塩類が使用できる。塩としては、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の無機塩や酢酸塩、クエン酸塩等の有機塩が例示できる。これらの塩類を単独で、又は混合して使用できる。

[0033] 水酸基を1個以上含む芳香族誘導体による処理(以下単に、「水酸基処理」という)と金属塩による処理(以下単に、「金属塩処理」という)は、これらの物質を混合することにより同時に行うこと(以下、「金属塩水酸基同時処理」という)もできるし、別個に行うこともできる。別個に行う場合には、金属塩処理を行った後、水酸基処理してもよいし、水酸基処理した後、金属塩処理を行ってもよい。好ましくは前者の順序で行う。金属塩処理を行った後、または水酸基処理した後、水溶液から取りだし、水洗し、場合によっては、脱水、乾燥を行い、連続的に次の工程に付することができる。

[0034] 金属塩処理は、金属塩の濃度が0.01〜15重量%、好ましくは0.5〜5重量%程度の水溶液に、上記酸変性セルロース系繊維を浸漬することにより行える。浸漬は10〜100℃、好ましくは20〜35℃の温度で2秒〜100分程度行えばよい。浸漬方法以外にも、金属塩含有水溶液を酸変性セルロース系繊維にスプレーすることにより該水溶液をセルロース系繊維に染み込ませる方法が可能である。

[0035] 水酸基処理は、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体の濃度が0.01〜15重量%、好ましくは0.1〜5重量%程度の水溶液に、上記酸変性セルロース系繊維を浸漬することにより行える。浸漬は10〜100℃、好ましくは20〜70℃の温度で2秒〜100分程度行えばよい。浸漬方法以外にも、水酸基を1ヶ以上含む芳香族誘導体含有水溶液を酸変性セルロース系繊維にスプレーすることにより該水溶液をセルロース系繊維に染み込ませる方法が可能である。水酸基を1個以上含む芳香族誘導体と金属塩は錯体を形成し着色物質となる。これが、酸変性セルロース系繊維に強固に結合することにより、堅牢な着色繊維が得られる。

[0036] 金属塩水酸基同時処理は、金属塩および水酸基を1個以上含む芳香族誘導体の濃度がそれぞれ上記濃度の水溶液を使用する以外、上記金属塩処理または水酸基処理と同様に行えばよい。

- [0037] 金属塩処理、水酸基処理後、繊維を水洗、乾燥させる。
- [0038] 本発明による着色セルロース系繊維は、連続染色機、液流染色機、チーズ染色機等の従来公知の装置を使用して着色、製造が可能である。
- [0039] セルロース系繊維は、上記処理を施すことにより無染料で着色される。その着色されたセルロース系繊維は、耐光堅牢度に優れている。着色は、こげ茶色、エンジ色、茶色、ベージュ等が可能である。それらの着色は、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩を選択し、条件を調整することにより、色の選択が可能となる。また、水酸基処理又は金属塩処理の条件を高温、高濃度処理とすることにより、色の濃度を濃くでき、低温、低濃度処理とすることにより色の濃度を薄くすることができる。
- [0040] 上記で説明したセルロース系繊維の着色方法は、該着色方法により得られる着色セルロース系繊維をも提供するものであり、また、以下の(1)、(2)の工程を経て製造される、着色セルロース系繊維の製造方法および該製造方法により製造される着色セルロース系繊維を提供するものでもある：

- (1)セルロース系繊維にカルボキシル基又はスルホン酸基を導入する工程、および
- (2)カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維を、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて、同時に又は別個に処理する工程。

発明の効果

- [0041] 染料を使わないことから環境への負荷が低減できる。
- 濃色化できること。
- 連続処理での着色が可能である。
- 再現性が有り、耐光堅牢度に優れている。

実施例

[0042] 実施例1

綿100%薄地(糸番手:経50番手、緯40番手、織り密度:経144×緯72本/inch、精練漂白→マーセライズ加工上り)の生地を、処理液(10wt%クエン酸、2wt%炭酸ナトリウム)に浸漬し、マングル(絞り率60%)で絞った後、乾燥(130℃×2分)、キュアリング(160℃×2分)、水洗を行い、繊維中にカルボキシル基を導入し、酸変性セルロース繊維を得た。更に酸変性セルロース繊維を2wt%の塩化鉄(III)水溶液に室温(30℃

)で5分間浸漬した(金属塩処理)後、0.5wt%のタンニン酸水溶液に室温(30℃)で5分間浸漬した(水酸基処理)。その後、水洗、乾燥(130℃×2分)を行い、着色生地を得た。

[0043] 実施例2

生地をT/C混薄地(ポリエステル65%/綿35%、糸番手:経50番手, 緯40番手、織り密度:経144×緯72本/inch、精練漂白→マーセライズ加工上り)に変更した以外は実施例1と同様に処理し、着色生地を得た。

[0044] 実施例3

水酸基を1個以上含む芳香族誘導体を2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒドに変更した以外は実施例1と同様に処理し、着色生地を得た。

[0045] 実施例4

水酸基を1個以上含む芳香族誘導体を3, 4-ジヒドロキシ安息香酸に変更した以外は実施例1と同様に処理し、着色生地を得た。

[0046] 実施例5

金属塩を塩化銅に変更した以外は実施例1と同様に処理し、着色生地を得た。

[0047] 実施例6

導入する官能基をカルボキシル基からスルホン酸基(処理液→10wt%ATBS-HEA共重合体(アクリルアミド- ϵ -ブチルスルホン酸-2-ヒドロキシエチルアクリレート))に変更した以外は実施例1と同様に処理し、着色生地を得た。

[0048] 比較例1

カルボキシル基を導入しなかった以外は、実施例1と同様に生地を処理した。

[0049] 比較例2

金属塩処理を行わなかった以外は、実施例1と同様に生地を処理した。

[0050] 比較例3

水酸基を1個以上含む芳香族誘導体にて処理しなかった以外は実施例1と同様に生地を処理した。

[0051] 評価

実施例および比較例で処理され得られた生地のLab値をCOLOR READER CR10(

ミノルタ(株)製)にて測定した。Lab値は、色の濃淡及び色相の判断の目安となる。

[0052] 色相は目視により判断した。

[0053] 発色性は目視により観察し以下のようにランク付けした；

○；発色性良好

×；発色性不良

[0054] 耐光堅牢度はJIS L0842に準拠して測定した。

[0055] 以上の評価結果を表1にまとめた

[表1]

	Lab値			色相	発色性	耐光堅牢度(級)
	L値	a値	b値			
実施例1	27.8	3.9	6.9	こげ茶	○	4
実施例2	31.5	4.0	5.1	こげ茶	○	4
実施例3	58.5	17.5	40.2	インジ	○	4
実施例4	35.1	5.0	6.2	茶	○	4
実施例5	57.7	2.2	15.9	ペーヅ	○	4
実施例6	42.5	4.5	6.0	茶	○	4
比較例1	89.8	2.8	6.0	冴白	×	3未満
比較例2	88.7	3.0	4.0	冴白	×	3未満
比較例3	80.0	6.1	26.4	薄い黄	×	3未満

請求の範囲

- [1] (1)セルロース系繊維にカルボキシル基又はスルホン酸基を導入する工程、および
(2)カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維を、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて、同時に又は別個に処理する工程からなることを特徴とするセルロース系繊維の着色方法。
- [2] セルロース系繊維にカルボキシル基を導入する方法が、ポリカルボン酸の付着キュアリング処理である、請求項1に記載のセルロース系繊維の着色方法。
- [3] 水酸基を1個以上含む芳香族誘導体が、ジヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンズアルデヒド、タンニン酸であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のセルロース系繊維の着色方法。
- [4] 金属塩が鉄塩であることを特徴とする請求項1〜3いずれかに記載のセルロース系繊維の着色方法。
- [5] 請求項1〜4いずれかに記載の方法により着色された着色セルロース系繊維。
- [6] (1)セルロース系繊維にカルボキシル基又はスルホン酸基を導入する工程、および
(2)カルボキシル基又はスルホン酸基が導入されたセルロース系繊維を、水酸基を1個以上含む芳香族誘導体及び金属塩にて、同時に又は別個に処理する工程からなることを特徴とする着色セルロース系繊維の製造方法。
- [7] セルロース系繊維にカルボキシル基を導入する方法が、ポリカルボン酸の付着キュアリング処理である、請求項6に記載の着色セルロース系繊維の製造方法。
- [8] 水酸基を1個以上含む芳香族誘導体が、ジヒドロキシ安息香酸、ジヒドロキシベンズアルデヒド、トリヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンズアルデヒド、タンニン酸であることを特徴とする請求項6または請求項7に記載の着色セルロース系繊維の製造方法。
- [9] 金属塩が鉄塩であることを特徴とする請求項6〜8いずれかに記載の着色セルロース系繊維の製造方法。
- [10] 請求項6〜9いずれかに記載の方法により製造された着色セルロース系繊維。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D06P5/22, D06B1/04, D06M13/192, 15/21, D06P1/653, 1/673, 3/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D06P5/22, D06B1/04, D06M13/192, 15/21, D06P1/653, 1/673, 3/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 54-30986 A (Shikibo Ltd.), 07 March, 1979 (07.03.79), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 53-143786 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 14 December, 1978 (14.12.78), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 2000-143683 A (Yoko SHIGA), 26 May, 2000 (26.05.00), Full text (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2005 (04.02.05)

Date of mailing of the international search report
22 February, 2005 (22.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06P5/22, D06B1/04, D06M13/192, 15/21,
D06P1/653, 1/673, 3/60

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06P5/22, D06B1/04, D06M13/192, 15/21,
D06P1/653, 1/673, 3/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 54-30986 A (敷島紡績株式会社) 1979. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 53-143786 A (凸版印刷株式会社) 1978. 12. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2000-143683 A (志賀 洋子) 2000. 05. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 02. 2005

国際調査報告の発送日 22. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4 H

3 2 3 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3441